# Die Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Werner Lindenmaier
von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

# Die Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

**Werner Lindenmaier**
von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

*Basel*, den 21. Februar 1928.

Prof. Dr. *G. Senn*
Dekan.

Herrn *W. Lindenmaier* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 12. Februar 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. Februar 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII, Fasciculus Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

## Elektrolyse von Ammoniumacetat und Ammoniumcapronat

### 1. *Ausgangspunkt der Untersuchung.*

Im Zusammenhang mit der Aufklärung der elektrochemischen Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumcarbonat nach *E. Drechsel*, die schliesslich[1]) als Ergebnis der Einwirkung der bei der Oxydation von Ammoniak zu Ammoniumnitrat an der Anode entwickelten Wärme auf gelöstes Ammoniumcarbonat erkannt worden ist, hatten *Fr. Fichter* und *Fr. Grieshaber*[2]) unter anderem auch geprüft, ob die Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff liefere. In der Tat wurde bei diesem Versuch die Bildung von Harnstoff beobachtet, doch entstand eine Mannigfaltigkeit von Stoffen nebeneinander, welche die Reindarstellung des Harnstoffs erschwerten. Gerade diese Nebenprodukte, unter denen z. B. Methylamin durch den Geruch erkannt wurde, veranlassten uns zu einer erneuten Untersuchung, in der Absicht, den Verlauf der Reaktion genau zu verfolgen und herauszufinden, auf welchem Wege sich dabei Harnstoff bildet, und was alles neben Harnstoff entsteht.

### 2. *Die Kolbe'sche Äthansynthese mit Ammoniumacetat.*

Wir legten uns vor allem die Frage vor, ob bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren ein Einfluss des Ammonium-ions auf den Verlauf der Reaktion beobachtet wird. Zu diesem Zweck wurden Parallelversuche mit Kaliumacetat und mit Ammoniumacetat angesetzt, indem je 50 $cm^3$ einer 50-proz. Lösung unter Zusatz von 2,5 $cm^3$ Eisessig[3]) an einer quadratischen Platinanode von 1 $cm^2$ einseitiger Oberfläche mit 0,25 Amp./$cm^2$ elektrolysiert wurden.

Das Gefäss war ein schlanker Cylinder; als Kathode diente ein der Aussenwand anliegendes Kupferdrahtnetz, während ein weites, nicht bis zum Boden reichendes Glasrohr Anodenraum und Kathodenraum voneinander trennte. Ein kleiner Anteil des Kohlendioxyds gelangte durch Diffusion in den Kathodenraum und wurde von dort durch den Wasserstoffstrom aus der Lösung entführt; wir leiteten darum sowohl die Anodengase als die Kathodengase durch geeignete gewogene Absorptionsapparate. Das Elektrolysiergefäss stand zum Zwecke der Kühlung in einem grossen Glasstutzen, der von Wasser durchflossen wurde.

Nach einer Vorelektrolyse von 40—50 Minuten zur Sättigung der Lösung und zur Verdrängung der Luft aus dem Gasraum wurden Coulombmeter und Absorptionsapparate eingeschaltet und 30—40 Minuten lang elektrolysiert. Das Kohlendioxyd

[1]) Verh. Naturf. Ges. Basel **28**, II, 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

[2]) Verh. Naturf. Ges. Basel **23**, 252 (1912); *Fr. Grieshaber*, Diss. Basel 1912, S. 19.

[3]) D. h. soviel, dass der Elektrolyt auch am Schluss des Versuchs noch sauer ist.

wurde in Kaliapparaten aufgefangen, die gegen das Eindringen und gegen das Entweichen von Feuchtigkeit durch Calciumchloridröhren geschützt waren.

Die Berechnung der Stromausbeute erfolgte auf Grund der Gleichung:

$$2\ CH_3 \cdot COOH + O + 2\ \text{Farad} = C_2H_6 + 2\ CO_2 + H_2O \quad (1)$$

wonach 63,57 g Kupfer im Coulombmeter 88 g Kohlendioxyd und 22,4 Liter Äthan entsprechen würden.

**Tabelle 1.**

| | Kaliumacetat | Ammoniumacetat | |
|---|---|---|---|
| g Cu im Coulombmeter | 0,4637 | 0,8376 | 0,1153 |
| g $CO_2$ . . . . . | 0,5847 | 1,0450 | 0,1451 |
| Stromausbeute. . . . . | 91,09% | 90,13% | 90,91% |

Eine zweite Versuchsreihe bezieht sich auf die Äthanausbeute, wobei nach genügend langer Vorelektrolyse die von Kohlendioxyd befreiten Anodengase aufgefangen und gemessen wurden.

**Tabelle 2.**

| | Kaliumacetat | | Ammoniumacetat | |
|---|---|---|---|---|
| g Cu im Coulombmeter | 0,1554 | 0,1495 | 0,1393 | 0,1405 |
| $cm^3$ $C_2H_6$ . . . . . | 51,31 | 49,55 | 46,27 | 46,89 |
| | (15°, 739 mm) | (15°, 739 mm) | (17°, 741 mm) | (17°, 741 mm) |
| Stromausbeute. . . . | 86,34% | 86,65% | 86,47% | 86,88% |

Je eine Probe des aus Kaliumacetat oder aus Ammoniumacetat erhaltenen Äthans wurde der Explosionsanalyse unterworfen und dabei als rein erkannt.

| | | | $KC_2H_3O_2$ | $NH_4C_2H_3O_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_6$ | Verhältnis Kontraktion : $CO_2$ | Ber. 1,25 | Gef. 1,24 | 1,25 |

Diese Versuche beweisen, dass mit Ammoniumacetat die Elektrolyse ganz ähnlich verläuft wie mit Kaliumacetat. Ein Einfluss des Ammonium-ions auf die *Kolbe*'sche Äthansynthese lässt sich so nicht feststellen.

3. *Bildung von Acetamid bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat.*

Wenn die Ammoniumsalze der Fettsäuren bei der Elektrolyse anders reagieren als die Kaliumsalze, so kann sich dies nach den Messungen des vorigen Abschnitts nur in der Bildung von Nebenprodukten äussern, da die Ausbeute an den Hauptprodukten Äthan und Kohlendioxyd der aus Kaliumacetat erhaltenen nicht nachsteht.

Ein solches Nebenprodukt gibt sich im Verlauf der Elektrolyse oder noch deutlicher beim Eindampfen der erhaltenen Lösung leicht durch den charakteristischen Geruch zu erkennen: es ist das Acetamid.

Viel schwerer als der subjektive Nachweis des Acetamids ist aber die Isolierung dieser in Wasser so leicht löslichen Verbindung aus der essigsauren Ammoniumacetatlösung. Da die Elektrolyse unter den bisherigen Bedingungen nur sehr kleine Ausbeuten an Acetamid liefert, so müssen lang dauernde Versuche angesetzt werden. Allerdings riechen die entweichenden Gase stets nach Acetamid; aber es ist uns nicht gelungen, ihnen dasselbe z. B. durch Adsorption mit Kohle zu entziehen. Nur die Extraktion der Lösung mit Chloroform führte schliesslich zum Ziel; da aber die Löslichkeit des Acetamids in Chloroform viel geringer ist als in Wasser (nach einem Handversuch nur etwa $^1/_{40}$), so musste dafür gesorgt werden, dass das Chloroform bei der Extraktion möglichst reichlich mit der wässrigen Lösung in Berührung kam, was durch die Konstruktion einer automatisch wirkenden Vorrichtung (vgl. Fig. 1), erzielt wurde, wo das aus dem Kühler abtropfende Chloroform durch eine hohe Schicht der wässrigen Lösung hindurchsinkt und sich unten wieder ansammelt.

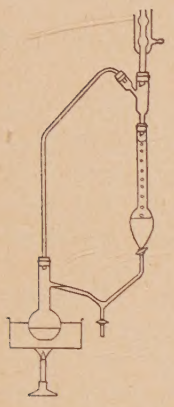

Fig. 1.

Zu den lang dauernden Elektrolysen diente eine konzentrierte Ammoniumacetatlösung, hergestellt durch Vereinigung gleicher Volumina Eisessig und gesättigter Ammoniaklösung; sie war rund achtfach normal (616,5 g im Liter). Je 150 cm³ davon kamen in einen Elektrolysierstutzen, der mit Platinblechanode (1 cm²), Platindrahtnetzkathode (50 cm²), Glasrührer, zwei Glaskühlschlangen und Thermometer versehen war; auch von aussen wurde das Gefäss durch fliessendes Wasser gekühlt. Die Stromstärke betrug 2 Amp.; um die saure Reaktion aufrecht zu erhalten, erhielt die Lösung von Anfang an einen Zusatz von 4,5 cm³ Eisessig, der alle Stunden erneuert wurde (2 Amp.-Stunden verbrauchen 4,48 g Eisessig; die angewandten 4,5 cm³ = 4,7 g bilden einen kleinen Überschuss).

Die Extraktion mit Chloroform erfordert 6 Tage; am Schluss wird die Chloroformlösung sorgfältig abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet[1]) und zuletzt in einem kleinen Destillierkölbchen abgedampft. So bleibt ein Rückstand, der unter 13 mm Druck und bei einer Badtemperatur zwischen 80 und 120° übergeht, im absteigenden Rohr des Destillierkölbchens in weissen Krystallnadeln erstarrt, den Smp. 82° aufweist[2]) und an feuchter Luft rasch zerfliesst; vorher kommt noch etwas Essigsäure.

Eine Serie von 7 Versuchen zu je 50 Amp.-Stunden ergab in jedem Einzelversuch 0,035 bis 0,042 g Substanz und zusammen genug Material zur Analyse.

[1]) Denn bei Gegenwart von Wasser könnte Ammoniumacetat gelöst sein, das beim Erwärmen Acetamid liefern würde.

[2]) *A. W. Hofmann*, B. **14**, 2729 (1881), Smp. 82—83°.

13,91 mg Subst. gaben 20,66 mg $CO_2$ und 10,703 mg $H_2O$
8,792 mg Subst. gaben 1,830 cm³ $N_2$ (15°, 736 mm)
$C_2H_5ON$ Ber. C 40,65 H 8,53 N 23,72%
Gef. „ 40,50 „ 8,61 „ 23,89%

Es erhebt sich nun die Frage, auf welchem Wege das Acetamid entstanden ist.

Ammoniumacetatlösung steht im Gleichgewicht mit Acetamid nach

$$CH_3 \cdot CO_2 \cdot NH_4 \rightleftharpoons CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$$

das von *W. A. Noyes* und *W. F. Goebel*[1]) bei 137° und bei 152,5° untersucht worden ist und wobei Essigsäure katalytisch beschleunigend wirkt. Ob bei Zimmertemperatur oder bei der während unseren Elektrolysen gelegentlich beobachteten Temperatur von bis zu 40° messbare Mengen von Acetamid aus Ammoniumacetatlösung entstehen, scheint nicht untersucht zu sein.

Wir stellten darum verschiedene Blindversuche an. Einerseits wurden 150 cm³ einer mit Essigsäure angesäuerten, längere Zeit bei Zimmertemperatur gestandenen Ammoniumacetatlösung im obigen Apparat mit Chloroform extrahiert; Acetamid liess sich nicht nachweisen.

Andrerseits wurde eine derartige Lösung unter Rühren 28 Stunden lang (so lang, wie eine Elektrolyse dauerte) im Wasserbad auf 40° erwärmt; wieder ergab die Extraktion kein Acetamid.

Endlich wurden 150 cm³ Lösung unter Rühren ähnlich lokal erhitzt wie bei der Elektrolyse, indem eine auf einen Glasstab aufgewickelte Platindraht-Heizspirale mit Wechselstrom von solcher Stromstärke gespiesen wurde, dass bei derselben Wasserkühlung durch Glasschlangen und von der Aussenwand her der Inhalt des Elektrolysierstutzens dieselbe Temperatur annahm wie bei der Elektrolyse, oder indem Wechselstrom zwischen zwei Graphitelektroden von 1 cm² Oberfläche durch die Lösung hindurch getrieben wurde. In beiden Fällen war das Resultat der Extraktion mit Chloroform negativ.

Das Acetamid ist somit nicht durch einfache Erwärmung der Ammoniumacetatlösung entstanden.

Ein zweiter Weg zum Acetamid ist durch folgende Möglichkeit geboten. Bei der Elektrolyse fettsaurer Salze entsteht fast immer als Nebenprodukt der Ester mit dem nächst niedrigen Alkohol, also im Falle der Acetate der Essigsäure-methylester, und zwar werden nach *J. Petersen*[2]) 2% der Stromarbeit für die Esterbildung verbraucht. Der Ester aber kann durch Ammoniak oder durch Ammoniumcarbonat in Acetamid übergeführt werden.

So plausibel diese Erklärung auch ist, wir glauben sie doch zu Gunsten einer dritten ablehnen zu müssen, und zwar auf Grund von Versuchen mit tiefgekühlter Anode. Ein enges, kurzes Platinröhrchen von 0,785 cm² blossliegender äusserer Oberfläche, das mit Hilfe

[1]) Am. Soc. **44**, 2286 (1922).
[2]) Z. physikal. Ch. **33**, 108 (1900).

zweier Rohrstücke aus Bakelit durch die gegenüberliegenden Stutzen eines als Elektrolysiergefäss dienenden Glasrohres durchgeführt ist, wird mit Hilfe einer Zirkulationspumpe von tiefgekühlter Calciumchloridlösung durchströmt und dient als Anode; Kathode ist ein kleines Platinblech, Fig. 2.

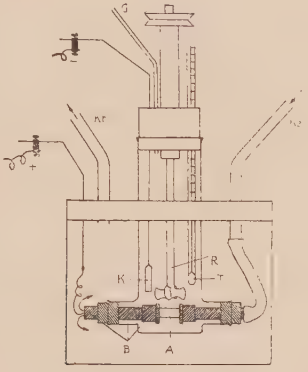


Fig. 2.

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | Anode (Platinrohr) | T | Thermometer |
| B | Bakelit | Kz | Kühlflüssigkeit, Zufluss |
| K | Kathode | Kr | Kühlflüssigkeit, Rückleitung |
| R | Rührer | G | Gasableitung |

Der Apparat fasst 20 $cm^3$ der oben angewandten Ammoniumacetatlösung; die Kühlflüssigkeit umströmte nach dem Austritt aus dem Anodenröhrchen das ganze Elektrolysiergefäss. Bei einer Stromstärke von 0,3—0,4 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,382 bis 0,509 Amp./$cm^2$ wurden 22 Portionen je etwa 5 Stunden lang elektrolysiert, so dass im ganzen wieder 50 Amp.-Stunden angewandt wurden. Dieser Versuch gab nun bei der Extraktion mit Chloroform und Destillation im Vakuum 0,2366 g Acetamid, d. h. etwa sechsmal soviel als die bisherigen Versuche ohne Anodenkühlung.

Es ist nichts darüber bekannt, ob die Ausbeute an Essigsäuremethylester bei der Elektrolyse von Acetaten durch Kühlung der Anode verbessert wird. Der Ester entsteht vermutlich sekundär aus der freien Säure und dem nach der *Hofer-Moest*'schen Reaktion gebildeten Alkohol, und es ist nicht abzusehen, inwiefern eine Kühlung diese Esterbildung begünstigen sollte.

Die tiefgekühlte Anode ist aber im Stande, das bei der Elektrolyse als primäres Produkt entstehende Di-acetyl-peroxyd etwas länger am Leben zu erhalten als unter gewöhnlichen Umständen; *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn* haben dies vor kurzem am Di-capronyl-peroxyd bewiesen[1]).

[1]) Z. physikal. Ch. **130**, 49 (1927); Helv. **10**, 869 (1927).

Di-acidyl-peroxyde ihrerseits erleiden nach *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*[1]) durch die Einwirkung von Ammoniak eine Aminolyse nach

$$\begin{matrix} R \cdot COO \\ | \\ R \cdot COO \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} R \cdot COOOH + \\ R \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix} \qquad (3)$$

wobei die entstehende Persäure durch das Ammoniak unter Stickstoffbildung reduziert wird.

Wenn Ammoniumacetat elektrolysiert wird und nach *Kolbe* reagiert, so muss sich neben Äthan Ammoniumcarbonat bilden; bei der Leichtigkeit, mit der dieses Salz der Hydrolyse und dem thermischen Zerfall unterliegt, ist das Freiwerden von Ammoniak und damit die Aminolyse des für ganz kurze Zeit stabilisierten Di-acetyl-peroxyds ohne weiteres gegeben. Selbst das Ammoniumacetat kann übrigens infolge von Hydrolyse wie freies Ammoniak reagieren; *Fr. Fichter* und *Walter Kern*[2]) haben dies bei der elektrochemischen Umwandlung von Kaffeïn über Amalinsäure (1,3,1′,3′-Tetramethyl-alloxantin) in tetramethyl-purpursaures Ammonium (Murexoin) bewiesen.

Wir betrachten somit die Bildung von Acetamid bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat, die besonders reichlich an tiefgekühlter Anode eintritt, als einen neuen Beweis für die Brauchbarkeit der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese.

### 4. *Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden.*

Da die älteren Versuche über die Harnstoffbildung mit ammoniakalischen Acetatlösungen gemacht wurden, unternahmen wir eine genaue Untersuchung der Elektrolyse derartiger Lösungen.

Dabei traten uns sofort zwei Hindernisse in den Weg, welche die Untersuchung erschwerten und die Reaktion teilweise in unerwünschte Bahnen lenkten.

Die erste Schwierigkeit ist die Wahl geeigneter Anoden. Es zeigte sich, dass Platinanoden schon in der essigsauren Ammoniumacetatlösung korrodiert wurden; ganz bedenklich aber war ihr Angriff in der ammoniakalischen Lösung. Ein 5% Iridium enthaltendes Platinblech der Firma *W. C. Heraeus* erwies sich als widerstandsfähiger, aber auch es nahm z. B. in einer 8-n. Ammoniumacetatlösung, die in bezug auf freies Ammoniak 2-n. war, nach 40 Amp.-Stunden von 0,5152 g auf 0,4547 g, d. h. um fast 12% seines Gewichts ab.

Die zweite Schwierigkeit zeigte sich beim Versuch der Aufklärung der früher beobachteten und auch jetzt wieder festgestellten Methylaminbildung. Denn an Platinanoden entsteht unter anderm aus der

[1]) B. **59**, 67 (1926); vgl. auch *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, B. **33**, 1580 (1900).
[2]) Helv. **9**, 438 (1916).

Ammoniumacetatlösung Formaldehyd[1]), und dieser kann mit Ammoniak oder mit Ammoniumsalzen unter geeigneten Umständen Methylamin oder Trimethylamin geben[2]). Bei der Verwendung von Platinanoden lässt sich somit nicht entscheiden, ob Methylamin primär durch eine anodische Reaktion entsteht.

Wir haben darum die messenden Versuche über die *Hofer-Moest*-sche Reaktion mit ammoniakalischen Ammoniumacetatlösungen mit Platin-Iridium-Anoden angestellt, die präparativen Versuche über Methylaminbildung aber mit Graphitanoden, an denen keine Formaldehydbildung beobachtet worden ist (siehe Abschnitt 5).

Wie verwickelt sich die Reaktion bei Anwendung von Platinanoden infolge der Bildung von Formaldehyd gestaltet, sieht man daraus, dass bei langdauernden Elektrolysen ammoniakalischer Lösungen unter anderm sich auch ein dunkelbraunes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches, harzartig aussehendes Kondensationsprodukt bildet, das amorph blieb und sich nicht genauer charakterisieren liess.

Wir beschränkten uns deshalb im wesentlichen darauf, festzustellen, dass eine durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemachte Ammoniumacetatlösung bei der Elektrolyse an Platinanoden Methylalkohol und Formaldehyd liefert, genau wie eine durch Zusatz von Kaliumbicarbonat alkalisch gemachte Kaliumacetatlösung nach *Hofer* und *Moest* dies tut.

Als Elektrolyt diente eine Lösung, die sowohl in bezug auf Ammoniumacetat als in bezug auf freies überschüssiges Ammoniak 2-n. war, als Apparat der im Abschnitt 2 für die Messungen benützte; die anodische Stromdichte war 0,125 Amp./cm$^2$. Als Kathode diente eine Platindrahtspirale, da sich Kupfer im ammoniakalischen Elektrolyten aufgelöst hätte. Das entweichende Gas ging zuerst durch eine kleine Waschflasche mit verdünnter Salzsäure, um das Ammoniak zurückzuhalten, und gelangte erst dann durch ein Calciumchloridrohr in den gewogenen Kaliapparat. Nach Schluss der Elektrolyse wurde die ammoniakalische Lösung mit 5 cm$^3$ konz. Salzsäure angesäuert, um das zurückgehaltene Kohlendioxyd frei zu machen, das mit Hilfe eines Luftstromes aus der Lösung herausgeholt wurde.

Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO_2 \cdot NH_4 + H_2O + O + 2 \text{ Farad} = CH_3OH + NH_4 \cdot H \cdot CO_3 \qquad (4)$$

wonach 63,57 g Cu 44 g $CO_2$ entsprechen.

**Tabelle 3.**

| 2-n. Ammoniumacetat bei Gegenwart von 2-n. Ammoniak | | | |
|---|---|---|---|
| g Cu im Coulombmeter | 0,4935 | 0,5198 | 0,4265 |
| g $CO_2$ . . . . . | 0,2989 | 0,3271 | 0,2739 |
| Stromausbeute. . . . | 87,7% | 90,9% | 92,8% |

[1]) der zunächst als Hexamethylentetramin gebunden ist und erst beim Ansäuern abdestilliert werden kann.

[2]) Vgl. *W. Eschweiler*, B. **38**, 880 (1905). *Fr. Fichter* und *Max Schmid* erhielten bei der elektrochemischen Oxydation von Glykokoll aus dem gleichzeitig mit Ammoniak entstehenden Formaldehyd ein Gemisch methylierter Amine, Helv. **3**, 704 (1920).

Zum Nachweis und zur Isolierung von Methylalkohol und Formaldehyd wurde ein längerer Versuch mit einem gleich zusammengesetzten Elektrolyten durchgeführt, wobei nach dem Durchsenden von 15 Amp.-Stunden 0,372 g Formaldehyd[1]) und 2,51 g richtig bei 66° siedender Methylalkohol erhalten wurden; den letztern haben wir ausserdem nach *Staudinger*[2]) als m-Nitrobenzoat[3]) vom Smp. 78° charakterisiert. Die Ausbeute an Methylalkohol ist nicht gut; der Massstab des Versuchs war vielleicht zu klein, oder aber die Bildung von Formaldehyd und namentlich von dessen Kondensationsprodukten überwiegt.

Aus solchen, an Platinelektroden angestellten Versuchen kann man durch Abdestillieren des Ammoniaks und Auffangen in Salzsäure stets Chloride gewinnen, die in Alkohol löslich sind, beim Eindampfen nach Methylamin riechen, und bei der Chlorbestimmung Werte um 50% Chlor herum ergeben (Ber. für $NH_4Cl$ 66,28% Cl, für $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$ 52,52% Cl), doch war die Ausbeute gering und die erhaltenen Salze nicht einheitlich.

### 5. *Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung an Graphitanoden.*

Als Elektrolyt dienten 2000 cm³ einer Lösung von 2-n. Ammoniumacetat, die ausserdem freies Ammoniak im Überschuss, ebenfalls in der Konzentration 2-n. erhielt, d. h. eine Lösung von der Zusammensetzung, welche im Abschnitt 4 die der *Hofer-Moest*'schen Reaktion entsprechende Kohlendioxydausbeute gegeben hatte. Elektroden waren zwei Graphitplatten von 4 × 5 cm; die Stromstärke betrug 5 Amp., die anodische Stromdichte 0,25 Amp./cm². Ein Rührer gestaltete die Kühlung durch eine mehrfach gewundene Glasschlange so wirksam, dass die Temperatur der Lösung 16 –18° betrug. Man kann in diesem Apparat bequem mit 200—250 Amp.-Stunden arbeiten. Soll Methylamin nachgewiesen werden, so ist zu berücksichtigen, dass der Elektrolyt infolge der Oxydation von Ammoniak stets Ammoniumnitrit (und -nitrat) enthält; säuert man an, um den Methylalkohol herauszudestillieren, so wird das Methylamin zerstört. Darum wurde der Elektrolyt direkt mit Kaliumhydroxyd im Überschuss versetzt und in eine Vorlage mit wässriger Salzsäure abdestilliert; die beim Eindampfen erhaltenen Chloride wurden scharf getrocknet, einmal mit absolutem Alkohol extrahiert, und die gewonnenen, leicht löslichen hygroskopischen Anteile[4]) nach Zusatz von 2-n. Natronlauge in eine 0,5-proz. alkoholische

[1]) Bestimmt in einem aliquoten Teil des in eisgekühlter Vorlage gesammelten, aus der angesäuerten Lösung gewonnenen Destillats durch Überführen in Hexamethylentetramin und Rücktitrieren des nicht verbrauchten Ammoniaks, vgl. *G. Loesekann*, B. **22**, 1565 (1889), und *W. Eschweiler*, B. **22**, 1929 (1889).

[2]) Anl. zur organ. qual. Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.

[3]) *Taverne*, R. **17**, 97 (1897).

[4]) die stets die Isonitrilreaktion zeigen.

Lösung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol hineindestilliert, bis deren Volumen verdoppelt ist. Nach einigem Stehen schieden sich aus der intensiv gelb gefärbten Lösung die nach *P. A. Valton*[1]) schwer löslichen Nädelchen des 2,4-Dinitro-N-methyl-anilins vom Smp. 175,5° ab, während das 2,4-Dinitro-anilin (Smp. 179°) in Lösung bleibt.

2,688 mg Subst. gaben 4,19 mg $CO_2$ und 0,91 mg $H_2O$
2,011 mg Subst. gaben 0,389 cm³ $N_2$ (24°, 740 mm)
$C_7H_7O_4N_3$ Ber. C 42,62 H 3,58 N 21,32%
Gef. „ 42,50 „ 3,79 „ 21,33%

Aus einem grösseren Versuch gelang es auch, das m-Nitro-benzoesäure-methylamid[2]) durch Schütteln der Chloride mit m-Nitrobenzoylchlorid in alkoholfreiem Äther bei Gegenwart eines Überschusses von Natronlauge zu isolieren; es zeigt den Smp. 173,5°, während m-Nitrobenzamid bei 143° schmilzt und in Wasser leichter löslich ist.

9,213 mg Subst. gaben 17,939 mg $CO_2$ und 3,918 mg $H_2O$
13,53 mg Subst. gaben 1,880 cm³ $N_2$ (18°, 730 mm)
$C_8H_8O_3N_2$ Ber. C 53,31 H 4,48 N 15,56%
Gef. C 53,09 „ 4,76 „ 15,66%

Die Ausbeute an Methylamin wird besser, wenn der Elektrolyt eine höhere Konzentration an freiem Ammoniak enthält; unter diesen Umständen aber wird mehr und mehr das Ammoniak selbst oxydiert und die Reaktion kommt in ein anderes Geleise. Andrerseits entsteht auch bei der Elektrolyse von mit Essigsäure schwach angesäuerter Ammoniumacetatlösung immer ein wenig Methylamin; man kann es nach der Extraktion des Acetamids durch Abdestillieren mit Kaliumhydroxyd mit Hilfe der Isonitrilreaktion und durch Kondensation mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol nachweisen. Das Acetamid, das bei den Elektrolysen von Ammoniumacetat in essigsaurer Lösung durch seinen Geruch so stark auffällt, ist bei den Elektrolysen in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden ebenfalls zu riechen; seine Extraktion mit Chloroform gelang nicht wegen der Bildung von hartnäckigen, beständigen Emulsionen.

### 6. *Zersetzung von Essig-persäure.*

Die Bildung von kleinen Mengen Methylamin als Produkt der Elektrolyse von ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung bedarf nun einer Erklärung. Da, soviel wir beobachten konnten, an Graphitelektroden kein Formaldehyd auftritt, so erwogen wir die Möglichkeit, ob Essig-persäure, die aus Di-acetyl-peroxyd durch Hydrolyse besonders leicht in alkalischer Lösung nach

$$\begin{matrix} CH_3\cdot COO \\ | \\ CH_3\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\cdot COOH \\ | \\ CH_3\cdot COOOH \end{matrix} \qquad (5)$$

entsteht, ihrerseits mit Ammoniak unter Bildung von Methylamin reagieren kann:

$$CH_3\cdot COOOH + NH_3 = CH_3\cdot NH_2 + CO_2 + H_2O \qquad (6)$$

Diese Reaktion wäre vergleichbar der von *H. Erlenmeyer*[3]) beschriebenen zwischen Essig-persäure und Bromwasserstoff nach

$$CH_3\cdot COOOH + HBr = CH_3\cdot Br + CO_2 + H_2O \qquad (7)$$

[1]) Soc. **127**, 40 (1925).
[2]) *Blanksma*, R. **31**, 417 (1902).
[3]) Helv. **8**, 795 (1925).

Bevor wir aber die Reaktion von Essig-persäure mit Ammoniak untersuchten, prüften wir, ob diese Persäure nach den Annahmen, die *Fr. Fichter*[1]) mehrfach ausführlich entwickelt hat, ihrerseits bei der Erwärmung zerfällt nach

$$CH_3 \cdot COOOH = CH_3 \cdot OH + CO_2 \qquad (8)$$

was zur Deutung der *Hofer-Moest*'schen elektrochemischen Alkoholbildung herangezogen werden kann; analoge Zersetzungen sind mit homologen Persäuren schon verschiedentlich beobachtet worden[2]).

Die Essig-persäure wurde nach *J. D'Ans* und *W. Frey*[3]) aus wasserfreiem Wasserstoffperoxyd und Essigsäure-anhydrid dargestellt und durch Titration des aus wässrig-acetonischer, mit Essigsäure angesäuerter Kaliumjodidlösung freigemachten Jods auf ihren Gehalt geprüft:

0,0654 g Subst. verbrauchten 13,97 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,0265 g Subst.[4]) verbrauchten 5,97 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
$C_2H_4O_3$ Ber. akt. O 21,04%
Gef. „ 17,09; 18,02%
Persäuregehalt 81,18; 85,64%

Je 5 g Essig-persäure wurden in einer dickwandigen kleinen Stahlbombe zur Explosion gebracht, indem die Bombe in ein auf 130—140° vorgewärmtes Ölbad getaucht wurde; nach 2 bis 5 Minuten erfolgt die Explosion[5]) unter scharfem Knall. Dann wurde die Bombe rasch gekühlt und die Gase durch das Reduzierventil in ein Gasometer abgelassen; es ergaben sich 1800—3200 cm³ Gas.

Das Gas enthielt zwischen 45 und 51% Kohlendioxyd, wenig Sauerstoff, Äthylen und gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan und Äthan). Das Äthylen wurde in Kaliapparaten absorbiert, die mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickt waren. Aus 5 Explosionsversuchen (mit je 5 g Essig-persäure) wurden im ganzen 0,41 g Äthylenbromid vom Sdp. 129,5° und vom Smp. 9—10° isoliert.

0,1867 g Subst. gaben 0,3721 g AgBr
$C_2H_4Br_2$ Ber. Br 85,08 Gef. Br 84,82%

Mit dem Nachweis des Äthylens unter den Produkten der Explosion der Essig-persäure ist nun endlich die seit *Kolbe*'s Arbeiten[6]) bekannte Bildung von Äthylen bei der Elektrolyse der Acetate aufgeklärt; sie beruht auf dem Zerfall der Essig-persäure, der neben Methylalkohol auch Methylen liefert:

$$CH_3 \cdot COOOH = CH_2 + CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

das nicht existenzfähig ist, sondern sich sofort zu Äthylen polymerisiert.

Der Bombeninhalt, eine schmierige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, wurde mit Wasser herausgespült und dann die Hälfte davon ab-

[1]) Chem. Weekbl. **23**, 309 (1926); J. chim. phys. **23**, 499 (1926).

[2]) *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher*, Propion-persäure, Helv. **1**, 157 (1918); *Fr. Fichter* und *H. Reeb*, Butter-persäure, Helv. **6**, 456 (1923); *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Capron-persäure, Helv. **10**, 869 (1927).

[3]) B. **45**, 1848 (1912); vgl. auch *H. Erlenmeyer*, Helv. **8**, 795 (1925).

[4]) Von einer anderen Darstellung. [5]) Zers.-punkt 110°.

[6]) Vgl. auch die Messungen von *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 108 (1900).

destilliert. Das Destillat von vier Explosionsversuchen, mehrfach fraktioniert, zeigte in der niedrigsten Fraktion den Geruch des Essigsäuremethylesters, dann folgten einige Tropfen Methylalkohol vom Sdp. 66°, der durch sein m-Nitrobenzoat vom Smp. 78° charakterisiert wurde.

Durch diese Explosionsversuche mit Essig-persäure sind die beiden Gleichungen (8) und (9) für den Zerfall der Persäure experimentell gestützt. Der verwickelte Verlauf der Explosion äussert sich in dem ungleich grossen Gasvolumen aus gleich angesetzten Versuchen, in der Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen vermutlich das Methan erst sekundär als Resultat der hohen Explosionstemperatur entsteht, und in den flüssigen Nebenprodukten; es ist augenscheinlich bei den Peroxyden der Essigsäure besonders schwer, einen einheitlichen und einfachen Verlauf der thermischen Zersetzung zu erzielen, da die Explosion mit grosser Heftigkeit und unter gewaltigem Temperaturanstieg verläuft. Vielleicht ist die neue, von *Oswald James Walker*[1]) am Di-acetyl-peroxyd mit bestem Erfolg angewandte Zersetzung durch ultraviolettes Licht dazu berufen, glattere Reaktionen zu verbürgen.

Der Vollständigkeit zuliebe sei noch angeführt, dass Essig-persäure bei langsamer Zersetzung durch ganz gelindes Erwärmen Ozon abspaltet.

7. *Zersetzung der Essig-persäure bei Gegenwart von Ammoniak.*

Um die Möglichkeit der Gleichung (6) zu prüfen, haben wir viele Versuche[2]) angestellt, wobei sich als Hauptreaktion die Oxydation des Ammoniaks durch die Essig-persäure ergab. Erst folgende Anordnung lieferte etwas Methylamin.

Essig-persäure tropfte in kleinen Portionen auf den höchsten Punkt des aufgewölbten Boden eines Dreihalskolbens, der im Paraffinbad auf 150° erhitzt war, und der eine strömende Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas enthielt. Jeder Tropfen Persäure explodiert ins Ammoniak hinein, das die gasförmigen und flüchtigen Explosionsprodukte in Kondensationsapparate und Gasometer weiterführt. Die mit Salzsäure verschluckten basischen Produkte wurden mit Kaliumhydroxyd wieder frei gemacht und in eine alkoholische Lösung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol hineindestilliert, worauf sich beim Stehen feine Nädelchen des 2,4-Dinitro-N-methyl-anilins vom Smp. 172° abschieden.

3,927 mg Subst. gaben 0,761 cm³ $N_2$ (21°, 732 mm)
$C_7H_7O_4N_3$ Ber. N 21,32 Gef. N 21,67%

Die Reaktion (6) ist somit nachgewiesen, doch tritt sie nur in kleinem Umfang ein. Im Explosionsprodukt fand sich ausserdem Methylalkohol, und im Gasometer sammelten sich Stickstoff und Sauerstoff.

---

[1]) Soc. **1928**, 2044.

[2]) Diese Versuche sind im einzelnen beschrieben in der handschriftl. Diss. *W. Lindenmaier*, Basel, 1929, die auch ausführliche experimentelle Angaben über die anderen Abschnitte enthält.

8. *Die anodische Bildung von Harnstoff aus Ammoniumacetat.*

Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung hatte die Beobachtung gegeben, dass bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff entsteht, wobei der Weg der Reaktion aufgeklärt werden sollte. Diese Untersuchung ist nun durch verschiedene Umstände sehr erschwert. Um den Harnstoff zu bestimmen, dient am besten die Methode von *R. Fosse*[1]) durch Fällung mit Xanthydrol in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung. Doch ist es unmöglich, mit diesem Reagens kleine Mengen von Harnstoff in Gegenwart grosser Mengen von Ammoniumacetat zu fällen; man muss also zuerst mit Bariumcarbonat auf dem Wasserbade das Ammoniak austreiben und aus dem entstandenen Bariumacetat mit Alkohol den Harnstoff extrahieren. Aber Harnstoff ist sehr empfindlich gegen Erwärmen in wässriger Lösung, besonders bei Gegenwart selbst so schwacher Basen wie Bariumcarbonat, und es ist darum, wie Blindversuche mit gewogenen Mengen Harnstoff klar zeigten, aussichtslos, das Abdampfen mit Bariumcarbonat ohne erhebliche Einbusse an Harnstoff durchzuführen, so dass wir auf genaue Bestimmungen verzichten mussten.

Es zeigte sich indes bald, dass die Reaktion zu ihrer Aufklärung derartiger Bestimmungen kaum bedarf. Wir fanden nämlich, dass zwar alle unsere Elektrolyte Harnstoff enthalten, und zwar reichlicher, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak von 2-n. auf 5-n. gesteigert wird, dass aber der Harnstoff sich erst bei längerem Verlauf der Elektrolyse bildet. Wir ziehen daraus den Schluss, dass nicht das Ammoniumacetat, sondern das aus ihm infolge der *Kolbe*'schen und der *Hofer-Moest*'schen Reaktion entstehende Ammoniumcarbonat die Quelle des Harnstoffs ist, der daraus nach früheren Untersuchungen bei der Elektrolyse ammoniakhaltiger Lösungen an der Anode entsteht. Tabelle 4 zeigt nebeneinander das langsame Anwachsen der Harnstoffbildung, wenn Ammoniumacetat das Ausgangsmaterial ist, im Vergleich zu den von Anfang an hohen Werten, wenn man von soviel Ammoniumcarbonat ausgeht, als in der ersten Amp.-Stunde aus Ammoniumacetat nach *Hofer-Moest* entstehen muss.

**Tabelle 4.**

| 100 cm³ 5-n. $NH_4 \cdot C_2H_3O_2$, 5-n. $NH_3$ | | | 20 cm³ 25-proz. $NH_3$, 1,71 g $(NH_4)_2CO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Amp.-Stdn. | Dixanthylharnstoff g | Harnstoff g | Amp.-Stdn. | Dixanthylharnstoff g | Harnstoff g |
| 1 | 0,0006 | 0,00008 | 1 | 0,0140 | 0,0020 |
| 2 | 0,0009 | 0,00013 | | | |
| 3 | 0,0037 | 0,00081 | 3 | 0,0187 | 0,0027 |
| 5 | 0,0086 | 0,00123 | 5 | 0,0549 | 0,0078 |

[1]) C. r. **145**, 813 (1907); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432 (1914); **159**, 253 (1914).

Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei der Elektrooxydation von Glykokoll, die *Fr. Fichter* und *Fr. Kuhn*[1]) untersucht haben, und die bei allen Versuchen mit Ammoniumacetat beobachtete Harnstoffbildung hat mit dem Ausgangsmaterial Ammoniumacetat keinen direkten Zusammenhang.

9. *Elektrolyse von Ammoniumcapronat in capronsaurer Lösung.*

Um die im Abschnitt 3 geschilderte Bildung von Acetamid an einem Homologen der Essigsäure zu prüfen, untersuchten wir das Verhalten von Ammoniumcapronat an der Anode, nachdem ja vor kurzem im hiesigen Laboratorium die Elektrolyse des Kaliumcapronats nach neuen Gesichtspunkten studiert worden war[2]).

20 g n-Capronsäure werden in 12,7 cm³ 25-proz. wässrige Ammoniaklösung eingetragen; 10 cm³ der so erhaltenen zähen Mischung wurden auf 25 cm³ verdünnt, mit 5 Tropfen Capronsäure angesäuert, und an der tiefgekühlten Platinrohranode mit einer Stromdichte von 0,38 Amp./cm² elektrolysiert, wobei die Temperatur zwischen 0° und −2° schwankte; ein Glasrührer sorgte für Durchmischen der Lösung und Verteilung der Kühlwirkung. Es wurden 7 derartige Versuche durchgeführt, mit im ganzen 6 Amp.-Stunden, und gemeinsam aufgearbeitet; auf der Lösung schwamm, wie bei den Versuchen mit Kaliumcapronat, eine Ölschicht, die bei der Destillation 12,7 g (statt der ber. 15,9 g in 6 Amp.-Stunden) Dekan vom Sdp. 173° lieferte.

Die vom Dekan befreite wässrige Schicht wurde mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Kaliumcarbonat von Capronsäure befreit, und hinterliess nach dem Trocknen beim Eindampfen eine halb erstarrte Masse, die mit heissem Wasser gelöst, von einem Öltröpfchen abfiltriert und mit einer Spur Tierkohle gekocht wurde; beim Erkalten schieden sich einige weisse büschelige Krystalle vom Smp. 98° aus.

2,844 mg Subst. gaben 0,298 cm³ $N_2$ (12°, 742 mm)
$C_6H_{13}ON$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,07%

Es liegt also n-Capron-amid vor, das *W. Autenrieth*[3]) beschrieben hat.

Für seine Bildung kommt die Einwirkung von Ammoniak auf Di-capronyl-peroxyd in Betracht; wir haben darum zum Schluss auch noch die Aminolyse des Di-capronyl-peroxyds untersucht. Das Peroxyd, nach *Fichter* und *Zumbrunn*[4]) dargestellt, war 95,1-prozentig.

0,3459 g Subst. verbrauchten 27,33 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
$C_{12}H_{22}O_4$ Ber. O 6,95 Gef. O 6,61%
Peroxydgehalt 95,1%

1,41 g dieses Peroxyds wurden mit 30 cm³ 25-proz. Ammoniak, dem dreifachen der nach Gleichung (10) berechneten

[1]) Helv. **7**, 167 (1924).
[2]) *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. **10**, 869 (1927).
[3]) B. **34**, 183 (1906). [4]) Helv. **10**, 869 (1927).

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \\ | \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix} \quad (10)$$

Menge, in einer Glasstöpselflasche 12 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt; es entstanden 0,7 g Niederschlag, d. h. genau die erwartete Menge. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98°.

0,1275 g Subst. gaben 13,35 cm³ $N_2$ (12°, 742 mm)
$C_6H_{13}ON$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,06%

Anhangsweise sei bemerkt, dass weder die Elektrolyse von Ammoniumcapronat in ammoniakalischer Lösung noch die Einwirkung von Capron-persäure auf Ammoniak Anhaltspunkte für die Bildung von n-Amyl-amin boten.

## 10. *Zusammenfassung.*

Die Elektrolyse von Ammoniumacetat an Platinanoden in essigsaurer Lösung gibt, neben den normalen Produkten der *Kolbe*'schen Reaktion, und besonders gut an tiefgekühlter Anode, eine kleine Menge Acetamid, das sich schon durch den Geruch verrät, und dessen Bildung auf eine Reaktion zwischen dem Di-acetyl-peroxyd und dem Ammoniak des Ammoniumacetats oder des Ammoniumcarbonats zurückzuführen ist.

In analoger Weise liefert die Elektrolyse von Ammonium-capronat Capronsäure-amid.

In ammoniakalischer Lösung liefert Ammoniumacetat an Graphitanoden neben Kohlendioxyd und Methylalkohol sehr kleine Mengen von Methylamin, das in ähnlich geringer Ausbeute bei der Explosion von Essig-persäure in einer Ammoniakatmosphäre entsteht.

Diese Versuche gaben Veranlassung zu einer Prüfung der Produkte der thermischen Zersetzung der Essig-persäure allein, wobei neben Methylalkohol und Kohlendioxyd auch Äthylen nachgewiesen wurde, dessen Bildung bei der Acetatelektrolyse dadurch verständlich wird.

In ammoniakalischer Lösung an Platinanoden liefert Ammoniumacetat bei der Elektrolyse Methylalkohol und Formaldehyd; der letztere kondensiert sich seinerseits in teilweise verwickelter Weise mit dem Ammoniak unter Bildung von Methylamin und anderen organischen Basen, wobei auch hochmolekulare amorphe Produkte entstehen.

Unter allen Bedingungen der Elektrolyse liefert Ammoniumacetat als Nebenprodukt Harnstoff, dessen Bildung aber erst nach und nach einsetzt; sie ist darauf zurückzuführen, dass zunächst Ammoniumcarbonat entsteht, das ja seinerseits an der Anode in Harnstoff umgewandelt werden kann.

## Lebenslauf.

Ich, Werner Alfred Lindenmaier, wurde am 4. Dezember 1903 in Basel geboren als Sohn des Kaufmanns Leonhard Lindenmaier und seiner Frau Lina geb. Küntzel von Basel. Ich besuchte die hiesige Primarschule und die Realschule. Im Herbst 1922 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich sofort an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst an der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter und im Jahre 1925 in der Organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Mein Vorexamen in anorganischer und in physikalischer Chemie bestand ich im Dezember 1924 und dasjenige in organischer Chemie im Dezember 1925, nachdem ich im Sommer 1925 bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe Vorlesungsassistent gewesen war.

Darauf arbeitete ich bis Mai 1926 in der Anstalt für Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli.

Im Mai 1926 begann ich unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter die vorliegende Arbeit. Zuerst war ich Privatassistent; seit dem 1. September 1927 bin ich an der anorganischen Abteilung als Unterrichtsassistent tätig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine vielen Anregungen und Ratschläge und für sein Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Meine Doktorarbeit fand im Dezember 1928 ihren Abschluss.

Nebenbei bestand ich die Examina in den Nebenfächern physikalische Chemie, Physik und Mineralogie.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika von A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, P. Casparis, H. Emde, H. Erlenmeyer, E. St. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, Elsa Mahler, W. Matthies, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, A. Schmid, O. Spiess, K. Spiro, H. Veillon, J. A. West, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Ihnen allen sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.